

В.В. ПИЩАНСЬКА, канд. техн. наук,
зав. кафедрою, НМетАУ, Дніпропетровськ,
О.С. НАУМОВ, канд. техн. наук, доц., НМетАУ, Дніпропетровськ,
І.В. ГОЛУБ, канд. техн. наук, доц., НМетАУ, Дніпропетровськ,
Г.С. МАКАРОВА, студентка, НМетАУ, Дніпропетровськ,
Я.М. ПИТАК, докт. техн. наук, проф, НТУ “ХП”

ВПЛИВ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ПЛАСТИФІКАЦІЮ АЛЮМІНАТКАЛЬЦІЄВОГО ЦЕМЕНТУ

Досліджено вплив індивідуальних і комплексних добавок поверхнево-активних речовин, що мають значну різницю в будові молекул, на змінення властивостей їх водних розчинів і показник розтікання цементного тіста. Встановлено ефекти синергізму і антагонізму дії комплексних добавок на пластифікацію алюмінаткальцієвого цементу.

Исследовано влияние индивидуальных и комплексных добавок поверхностно-активных веществ, которые имеют значительную разницу в строении молекул, на изменение свойств их водных растворов и показатель растекания цементного теста. Установлены эффекты синергизма и антагонизма действия комплексных добавок на пластификацию алюминаткальцевого цемента.

Influence of the individual and complex admixtures of surfactants which have the greatest distinction in a structure of molecules on the change properties their aqueous solutions was investigated. Effects synergetic and antagonism of the action of complex admixtures on the plasticization of the calcium-alumina cement was established.

Постановка проблеми. Суттєві переваги виробництва і застосування бетонів на гідравлічному в'язучому для футеровок теплових агрегатів різного призначення обумовили подальший розвиток технології створення нових композиційних матеріалів з унікальними властивостями [1 – 3].

Регулятором технологічних властивостей бетонних мас є добавки поверхнево-активних речовин (ПАР), які за рахунок дефлокуляції й пластифікації цементної складової, дозволяють спрямовано впливати на реологічні властивості мас та процеси формування міцного кристалічного зростку новоутворень в процесі гідратації мінералогічних фаз цементу. Хімічний склад добавок, особливості будови їх молекул і кількість ПАР визначають покращення умов змочування цементних частинок і розвитку адсорбційних процесів, що сприяє зниженню в'язкості цементного тіста і забезпечує ефективну розріджуючу дію ПАР [1, 4].

З точки зору досягнення максимального пластифікуючого ефекту цементного тіста представляє інтерес використання в якості хімічних добавок сумішей ПАР. При цьому головним завданням є встановлення взаємозв'язку між концентрацією ПАР у водному розчині і величиною адсорбції, що дозволяє прогнозувати синергетичний ефект дії добавок на реологічні властивості системи „цемент – водний розчин ПАР”.

Аналіз останніх досліджень. Значний досвід у використанні комплексних добавок накопичено в технології будівельних бетонів [5 – 8]. Для виготовлення вогнетривких бетонів на алюмінаткальцієвих цementsах відомо використання добавок, які вміщують гексаметафосфат натру та полікарбоксилатний ефір, суперпластифікатор марки СБ та триполіфосфат натру, сульфітно-спиртової барди і органо-неорганічної добавки ADW 1 та карбонової кислоти [9 – 12]. Слід зазначити, що в літературі відомості щодо впливу сумішей добавок ПАР на пластифікацію алюмінаткальцієвих цементів обмежені, і проведення досліджень в цьому напрямку є актуальним.

Постановка задачі. Метою проведеної роботи є визначення ефекту взаємодії складових комплексних добавок на характеристики водних розчинів ПАР та їх впливу на пластифікацію алюмінаткальцієвого цементу.

Виклад основного матеріалу. При проведенні досліджень добавки ПАР – триполіфосфат натрію (ТПФН) і суперпластифікатор С-3 вводили у алюмінаткальцієвий цемент "Gorkal-70" водним розчином в кількості 0,05 – 0,20 % від маси цементу. Визначення характеристик водних розчинів: pH , поверхневого натягу в системі "рідина – повітря" здійснювали відповідно на іонометрі марки „И-130” і на приладі Ребіндера. Показник змінення поверхневого натягу ПАР $\Delta\sigma$ розраховували за формулою $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma$, Дж/м², де σ_0 , σ – поверхневий натяг розчину з ПАР і без ПАР відповідно [5]. Оцінку впливу добавок ПАР на пластифікацію цементного тіста проводили за показником розтікання тіста нормальної густоти P , який визначали методом конусу (нижній діаметр 70 мм, верхній – 60 мм) на струшуючому столику і розраховували за формулою наведеною в роботі [13].

Для характеристики ефекту впливу комплексних добавок ПАР на пластифікацію і дефлокуляцію цементу використовували параметр Ω – „ступінь неадитивності”, який розраховували за формулою: $\Omega = \frac{P_{екс.}}{P_{ад.}} - 1$, де $P_{екс.}$, $P_{ад.}$ –

величина показника розтікання цементного тіста, яку визначено експериментально, і яку розраховано у припущенні адитивної залежності її від масової

частки ПАР у складі комплексної добавки, %:

Виявлення синергетичного ефекту відповідає $\Omega > 0$, і аналогічно, при $\Omega < 0$ – має місце ефект антагонізму [14]. Порівняльний аналіз характеристик водних розчинів ПАР (таблиця) вказує на неоднозначність тенденцій змінення поверхневого натягу і основності розчинів ПАР при збільшенні їх концентрації.

Таблиця

Вплив ПАР на характеристики водного розчину та розтікання цементного тіста

Номер складу	Кількість ПАР в цементному тісті, %	Склад і концентрація ПАР у водному розчині, %		Характеристики водного розчину			$D_{\text{дѣл.}}$, %	Ω
		ТПФН	С-3	δI	$\sigma_x \cdot 10^3$, Дж/м ²	$\Delta\sigma_x \cdot 10^3$, Дж/м ²		
1	0	–	–	8,52	73,00	–	139	–
2	0,05	$\frac{100}{0,161}$	$\frac{0}{0}$	9,97	74,18	–1,18	136	–
3	0,05	$\frac{0}{0}$	$\frac{100}{0,161}$	7,98	72,29	+0,71	124	–
4	0,10	$\frac{100}{0,323}$	$\frac{0}{0}$	10,05	75,14	–2,14	143	–
5	0,10	$\frac{0}{0}$	$\frac{100}{0,323}$	7,85	71,81	+1,19	129	–
6	0,15	$\frac{100}{0,476}$	$\frac{0}{0}$	10,10	75,84	–2,84	196	–
7	0,15	$\frac{0}{0}$	$\frac{100}{0,476}$	7,81	71,10	+1,9	150	–
8	0,20	$\frac{100}{0,645}$	$\frac{0}{0}$	10,12	76,79	–3,79	250	–
9	0,20	$\frac{0}{0}$	$\frac{100}{0,645}$	7,29	70,16	+2,84	180	–
10	0,10	$\frac{50}{0,161}$	$\frac{50}{0,161}$	9,67	76,32	–3,32	164	+0,262
11	0,20	$\frac{25}{0,161}$	$\frac{75}{0,484}$	9,72	74,18	–1,18	117	–0,201
12	0,20	$\frac{50}{0,323}$	$\frac{50}{0,323}$	10,78	75,14	–2,14	143	+0,052
13	0,20	$\frac{75}{0,484}$	$\frac{25}{0,161}$	11,08	76,08	–3,08	200	+0,124

Чисельник – склад ПАР; знаменник – концентрація ПАР.

Молекули ТПФН, як поверхнево-інактивної речовини, виділяються з поверхневого шару, що зменшує їх концентрацію на границі розділу фаз і супроводжується зростанням поверхневого натягу розчинів в інтервалі $74,18 \cdot 10^3 - 76,79 \cdot 10^3$ Дж/м². У цьому випадку згідно до рівняння Гіббса [15] адсорбція менша за нуль ($\Gamma < 0$) і показник $\Delta\sigma$ має від'ємні значення.

Збільшення концентрації С-3 у водному розчині знижує величину поверхневого натягу з $72,29 \cdot 10^3$ Дж/м² до $70,16 \cdot 10^3$ Дж/м² за рахунок більш високої концентрації молекул С-3 в поверхневому шарі, ніж в об'ємній фазі розчину, що змінює знак адсорбції ($\Gamma > 0$) і показник $\Delta\sigma$ приймає додатні значення. Збільшення концентрації індивідуальних добавок ПАР у водному розчині характеризується зростанням величини $\Delta\sigma$ за абсолютним значенням, і обумовлює підвищення пластифікуючого ефекту та пропорційне зростання показника розтікання тіста, що містить ТПФН і С-3, в межах 136 – 250 % і 124 – 180 % відповідно. При цьому, при однаковій кількості добавок у цементному тісті, поверхнево-інактивний ТПФН виявляє більш ефективну пластифікуючу і дефлокуючу дію.

Змінення основності дисперсійного середовища безпосередньо не впливає на величину розтікання тіста, але створює умови для підвищення ξ - потенціалу, який має від'ємні значення, і ефекту електростатичного відштовхування, що посилює дефлокуючу дію цементних частинок і пластифікацію тіста. Цим пояснюється більш висока дефлокуюча дія ТПФН, водні розчини якого характеризуються більш високими значеннями pH , ніж розчини С-3. Результати визначення ефекту впливу комплексних добавок ПАР на розтікання цементного тіста за параметром Ω свідчать про наявність ефекту синергізму і антагонізму сумісної дії добавок, який залежить від загального вмісту ПАР в цементному тісті та співвідношення ТПФН і С-3 в комплексних добавках. Так, при вмісті в цементному тісті комплексної добавки 0,10 % і 0,20 % і співвідношенні ТПФН і С-3 у складі добавок 1 : 1 (склад № 10 і 12) показник $\Omega > 0$, що свідчить про виявлення синергетичного ефекту. Причому збільшення кількості комплексної добавки знижує $\Delta\sigma$ водного розчину на $1,18 \cdot 10^3$ Дж/м² за абсолютним значенням, зменшує силу синергетичного ефекту, і як наслідок, погіршує пластифікуючу дію добавки, і зменшує розтікання тіста з 164 % до 143 %.

Різне співвідношення ТПФН і С-3 у складі комплексної добавки при її вмісті в цементному тісті 0,20 % (склад № 11 – 13) виявляє синергізм і антагонізм їх сумісної дії. Збільшення кількості ТПФН у складі добавки з 25 % до 75 % підвищує основність водного розчину (pH) з 9,71 до 11,08, збільшує абсолютне значення величини $\Delta\sigma$ в межах $(1,18 - 3,08) \cdot 10^3$ Дж/м², що супроводжується зростанням розтікання тіста з 117 % до 200 %.

Ефект антагонізму дії складових комплексної добавки при співвідношенні ТПФН і С-3 1 : 3 ($\Omega = -0,201$) змінюється на синергетичний ефект

($\Omega = +0,124$), сила якого підвищується при збільшенні кількості поверхнево-інертивного ТПФН. Ймовірно, змінення характеру сумісної дії комплексних добавок обумовлюється складним механізмом переугруповування гідрофільних і гідрофобних груп молекул ТПФН і С-3, які відрізняються різною будовою, що впливає на щільність упаковки молекул в адсорбційному шару і визначає силу сумарного електростатичного й стеричного ефектів дії ПАР.

Висновки. Досліджено властивості водних розчинів добавок ПАР різної природи у взаємозв'язку з ефективністю їх пластифікуючої і дефлокулюючої дії на алюмінаткальцієвий цемент. Встановлено наявність синергетичного і антагоністичного ефекту дії сумішей добавок ПАР, які суттєво відрізняються будовою молекул, на розтікання цементного тіста, характер і сила яких залежить від співвідношення добавок, їх загального вмісту в цементному тісті.

Проведеними дослідженнями показано можливість прогнозування дії комплексних добавок на пластифікацію алюмінаткальцієвих цементів і реологічні властивості вогнетривких бетонів на гідравлічних в'язучих.

Список літератури: 1. Пивинский Ю.Е. Неформованные огнеупоры: справочник в 2 т. / Ю.Е. Пивинский. – М.: Теплоэнергетик, 2005. – Т. 1: Книга 1. Общие вопросы технологи. – 448 с. 2. Мигаль В.П. Неформованные огнеупорные материалы для металлургической промышленности / [В.П. Мигаль, А.П. Маргашвили, В.В. Скурихин и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – № 4 – 5. – С. 27 – 33. 3. Семченко Г.Д. Неформованные огнеупоры: учеб. пособие / Г.Д. Семченко. – Х.: НТУ «ХПИ», 2007. – 304 с. 4. Кащеев И.Д. Регуляторы реологических свойств неформованных огнеупоров / И.Д. Кащеев, К.Г. Земляной // Новые огнеупоры – 2005. – № 9. – С. 44 – 48. 5. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны / В.Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1990. – 400 с. 6. Изотов В.С. Химические добавки для модификации бетона / В.С. Изотов, Ю.А. Соколова. – М.: "Палеотип", 2006. – 244 с. 7. Ушеров-Маршак А.В. Совместимость цементов с химическими и минеральными добавками. Часть 1. / А.В. Ушеров-Маршак, М. Циак, Л.А. Перишина // Цемент. – 2002. – № 6. – С. 6 – 8. 8. Батраков В.Г. Теория и перспективные направления развития работ в области модифицирования цементных систем / В.Г. Батраков // Цемент. – 1999. – № 6. – С. 14 – 19. 9. Отрой С. Факторы, влияющие на свойства алюмошпинельных саморастекающихся бетонов / [С. Отрой, Р. Мазбан, М.Б. Адиби и др.] // Новые огнеупоры. – 2006. – № 6. – С. 54 – 58. 10. Пісчанська В.В. Проблеми ущільнення вогнетривких бетонів / В.В. Пісчанська, І.О. Соловійова, Ю.А. Онасенко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2009. – № 25. – С. 88 – 92. 11. Бражник Д.А. Исследование зависимости саморастекаемости низкоцементного огнеупорного бетонного раствора от типа дефлокулянта / [Д.А. Бражник, Г.Д. Семченко, А.А. Бондаренко и др.] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – № 38. – С. 131 – 137. 12. Пивинский Ю.Е. О влиянии разжижающих добавок на реотехнологические свойства ВКВС боксита / [Ю.Е. Пивинский, Ю.Н. Ермак, А.В. Череватова и др.] // Новые огнеупоры. – 2003. – № 5. – С. 91 – 97. 13. Пивинский Ю.Е. Диспергирующие (дефлокулирующие) глиноземы / Ю.Е. Пивинский, Павел В. Дякин, Петр В. Дякин // Новые огнеупоры. – 2004. – № 3. – С. 29 – 38. 14. Пен Р.З. Реологические свойства меловальных суспензий / Р.З. Пен, Л.В. Чендылова, И.Л. Шатино // Химия растительного сырья. – 2005. – № 2. – С. 11 – 14. 15. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии: учеб. для вузов / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1984. – 368 с.